(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
G01N 27/30

(45) 공고일자 1999년03월30일
(11) 등록번호 특0158890
(24) 등록일자 1998년08월07일

(21) 출원번호 특1991-019749
(22) 출원일자 1991년11월07일
(65) 공개번호 특1992-012915
(43) 공개일자 1992년07월28일

(30) 우선권주장 90-416898 1990년12월29일 일본(JP)
(73) 특허권자 야마리 산교오 가부시끼가이샤 노리따께 쇼오헤이
일본국 오오사까시 니시구 550 에도보리 1쪼오메 26-15
(72) 발명자 야마구찌 슈우
일본국 나교야시 기따구 메이조 3쪼오메 1-3-201
후가쯔 노리히꼬
일본국 기후껜 다지미시 메이와쪼오 3쪼오메 26-120
기무라 히데오
일본국 교오또오시 사꾜오구 시즈이찌 이찌하라쪼오 1325-29
(74) 대리인 이영필, 최덕용

심사관 : 김호석

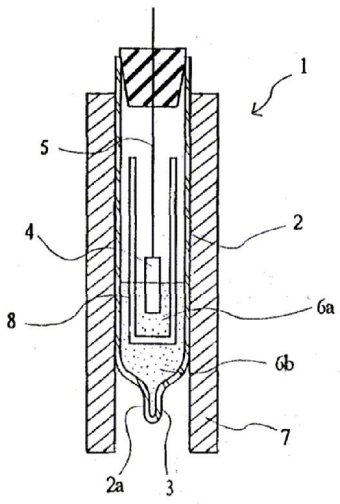
(54) 용융 금속용 성분 센서

요약

본 발명은 고상과 액상으로 이루어진 합성용융염 전해질을 이용한 고온용 성분센서에 관한 것이다.

본 발명에서는 금속용융액을 측정전극으로 하며, 특정 금속의 순금속 또는 그 특정 금속을 포함하는 합금을 표준전극으로 함과 동시에, 상기 표준전극에 접촉되는 전극활성물질은 이온 전도성을 나타내는 알칼리 금속 할로겐화물 또는 알칼리 토류 금속 할로겐화물중 적어도 한 종류인 할로겐화물과 상기 특정 금속 할로겐화물을 포함하며, 상기 할로겐화물의 어느 한 할로겐화물이 고성과 액상으로 이루어진 전극활성 물질로, 상기 금속용융액에 접촉 가능하게 구비되며, 전해질로서도 이용될 수 있는 용융금속용 성분센서와 이를 구비한 금속용융액 성분조절장치를 제공한다. 본 발명의 용융금속용 성분센서는, 용융금속중의 특정 성분 농도를 연속적으로 전기적인 신호로 검지할 수 있으며, 온도 420~800℃의 비교적 고온에서 사용할 수 있고, 게다가 넓은 농도범위에서 고분해능력을 가지고 있다.

대표도



1: 성분센서 (용융 금속용)
2: 용기
3: 돌기부
4: 순알루미늄판 (표준전극)
6a,6b:Nacl-Alcl$_3$ 혼합용융염 전해질

명세서

[발명의 명칭]

용융 금속용 성분 센서

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 실시예 1에 의한 성분 센서를 나타내는 개략 단면도이다.

제2도는 본 발명의 실시예 2에 의한 성분 센서를 나타내는 개략단면도이다.

제3도는 본 발명의 실시예 1에 의한 용융아연조(溶融亞鉛槽)중의 알루미늄과 기전압(起電壓)의 관계를 나타내는 특성도이다.

제4도는 아연용융액중에 알루미늄을 첨가한 경우의 시간과 기전압의 관계를 나타내는 특성도이다.

제5도는 본 발명의 실시예 3을 나타낸 것으로, 성분 센서를 이용한 응용예를 나타내는 개략 구성도이다.

제6도는 본 발명의 실시예 4를 나타낸 것으로, 실시예 1에 의한 성분센서를 이용한 응용예를 나타내는 개략 구성도이다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

M : 아연용융조(금속용융액, 측정전극)　1 : 성분센서(용융 금속용 성분 센서)

2 : 용기　3 : 돌기부(突起部)

4 : 순 알루미늄판(표준전극)　6 : 혼합용융염 전해질(혼합용융염)

30 : 제어회로(제어장치)　32 : 투입장치(첨가장치)

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 금속용융액중에 포함되는 특정 금속의 농도를 검출하는 화학전지형 성분센서에 관한 것으로, 특히 고상(固相)과 액상(液相)으로 이루어진 합성용융염 전해질(電解質)을 이용한 고온용 성분센서에 관한 것이다. 여기서 말하는 금속용융액은 금속 또는 합금의 용융액을 말한다.

최근의 자동차용을 중심으로 하는 산업용 열침적도장법(熱侵積塗裝法)에 의한 아연 도금 강판의 생산에 있어서는, 품질향상을 위해 아연에 소량의 알루미늄을 첨가하는 것이 일반적으로 행해지고 있다. 알루미늄의 첨가는 일반적으로 강판과의 밀착강도의 향상등을 목적으로 하여 행해진다. 이 아연 도금 강판의 생산라인에 있어서는 열침적 도장용 용융아연조(溶融亞鉛槽)에 알루미늄 모합금(母合金)을 투입함으로써 용융아연조중의 알루미늄 농도가 조절된다. 그리고 강판의 용융 아연에의 열침적 도장후, 후공정의 적절한 관리를 행하기 위해서는 용융아연조중의 알루미늄 함량을 차례로 검지하여 용융아연조의 알루미늄 농도를 즉시, 적정하게 자동 제어하는 것이 바람직하다.

종래부터 이러한 종류의 용융금속중의 특정 성분의 농도를 검지하는 수단으로서는 용융금속조의 일부를 간헐적으로 샘플링하여 이를 응고시킨후, 산에 용해하여 수용액으로 하고 이 수용액을 통상의 화학분석 혹은 원자흡광법(原子吸光法)에 의해 분석하는 방법이 취해지고 있다. 또한 학문적인 목적으로의 합금성분의 활량(농도)측정에 관해서는 용융염 전해질을 이용한 전기화학적 측정에 대한 보고가 있다(Acta Metallurgica 2(1954), pp. 621-631).

그러나, 이러한 종래의 방법에서는 용융금속조의 일부를 샘플링해야 하므로 즉시 특정성분 농도를 측정할 수 없으며, 특정 성분 농도를 검지하는데 수고스럽고도 시간이 걸리며, 또한 용융금속조의 성분 농도를 조절하기 위한 자동화가 곤란하다는 문제가 있다. 즉, 금속용융액의 일부를 샘플링한 후, 특정 성분 농도를 검지하는데 번거로운 분석작업을 요하며, 동시에 분석 결과가 나오기 까지 장시간을 요하는 문제가 있다. 또한 상기 합금성분의 활량 측정에 대한 보고는 용융염 전해질을 이용하는 것으로, 고상(固相)의 전해질을 이용하는 보고는 아니다.

본 발명은 이러한 문제점을 해결하기 위해 이루어진 것으로, 용융금속중의 특성 성분 농도를 연속적으로 전기적인 신호에 의해 검지할 수 있고, 온도 420~800℃의 비교적 고온에서 사용 가능하며, 나아가 넓은 농도 범위에서 고분해능력을 가지는 용융금속용 성분 센서를 제공하는 것을 목적으로 한다.

이를 위하여 본발명의 제1발명에 의한 용융금속용 성분센서는 금속용융액중에 포함되는 특정금속의 농도를 검출하는 화학전지형 성분센서로, 상기 금속용융액을 측정 전극으로 하고, 상기 특정 금속의 순금속 또는 그 특정 금속을 포함하는 합금을 표준 전극으로 한다. 이 표준전극에 접촉하며 동시에 상기 금속용융액에 접촉 가능한 전극활성물질(電極活性物質)은 이온전도성을 나타내는 알칼리 금속 할로겐화물 또는 알칼리 토류 금속 할로겐화물중 적어도 한 종류의 할로겐화물과 상기 특정금속 할로겐화물을 포함하며, 상기 할로겐화물의 어느 한 종류의 할로겐화물이 고상과 액상으로 이루어진 전극활성 물질이다.

본발명의 용융금속용 성분센서는 상기 전극활성물질을 이용함으로써 특정금속의 화학 포텐셜 변화를 알칼리 또는 알칼리토류 금속의 화학 포텐셜 변화로 변환하며, 이들 알칼리 또는 알칼리토류 금속의 이온이 전하 담체가 되는 고체염과 용융염의 혼합체로 이루어진 상기 전극활성물질을 합성전해질 격막으로 이용한 화학 전지를 구성한다.

제2발명에 있어서는, 이 용융금속용 성분센서에 의해 검지 가능한 상기 금속 용융액을 아연으로 한다. 제1발명에 있어서 상기 금속용융액은 아연, 땜납, 동의 용융액등인데 이것들로만 한정되는 것은 아니다.

제3발명에 있어서는, 상기 특정금속을 알루미늄으로 한다. 제1발명에 있어서 상기 특정금속은 알루미늄, 카드뮴, 안티몬, 철, 아연등 중 적어도 어느 한종류인 금속원소인데, 이것들에만 한정되지 않는다.

제4발명에 의한 용융금속용 성분센서는 상기 표준전극 및 상기 전극활성물질을 봉입하는 비전자전도성의

보호관과, 이 보호관의 선단에 사용시에 절곡 제거 가능하게 형성되는 돌기부와, 상기 보호관을 지지함과 동시에 상기 금속용융액에 전기적으로 접촉 가능한 도전성 홀더를 구비한다. 여기서 보호관은 고흡습성의 할로겐화물 혼합물을 지지한다.

제5발명에 의한 금속 용융액 성분 조절장치는 상기 금속용융액중에 침지되는 상기 용융금속용 성분센서와, 상기 용융 금속용 성분센서의 검출신호를 입력하며, 이 입력신호에 따라 상기 금속용융액중에 첨가해야하는 상기 특정금속성분의 목표량을 연산하는 제어회로와, 이 제어회로의 연산결과에 따라 상기 특정 금속성분을 상기 금속 용융액중에 첨가하는 첨가장치를 구비한다.

본 발명의 용융금속용 성분센서의 작용을 다음과 같은 전지식(電池式)으로 표현되는 구성의 화학전지를 예로 들어 설명한다.

화학식 1

Zn-Al(S)|NaCl(s)+NaCl-$AlCl_3$(1)|β-알루미나|NaCl(s)+NaCl-

AlCl(a)|Al

여기서, Zn-Al(1)은 측정대상인 알루미늄을 포함하는 용융아연을, Nacl(s)+NaCl-$AlCl_3$(1)은 고체의 NaCl로 포화한 NaCl-$AlCl_3$ 혼합용융염을, Al은 표준전극에 이용한 순수 알루미늄을 나타내고 있다. 전극활성물질로서 이용한 고체의 NaCl로 포화한 NaCl-$AlCl_3$혼합용융염은 양호한 Na 이온 도전체이다. NaCl-$AlCl_3$ 혼합용융염의 NaCl이 포화되어 있음으로써 NaCl, $AlCl_3$의 활성도는 일정하게 유지된다. 따라서, 양극의 알루미늄의 활성도가 정해지면 반응 3Na+$AlCl_3$=3NaCl+Al에 의해 양극의 Na 활성도가 정해진다. 이상에 의해 Na의 농염전지가 구성된다.

이 Na 농염전지의 기전력 E는 Al의 활성도 또는 농도와 다음 관계가 된다.

$$E=RT/3F\times 1n(a_{A1}/a_{A1}^{\circ})=2.303RT/3F\times\log(wt\%Al)+Const.)$$

여기서, a_{A1}은 용융아연중의 알루미늄의 활성도를, a_{A1}° 은 표준전극중의 알루미늄의 활성도를, wt%Al은 용융아연중의 알루미늄의 중량%를, Const.는 알루미늄의 계수 및 표준전극의 알루미늄 활성도로 정해지는 정수(正數)를 나타낸다. 이에따라, 기전압의 측정에 의해 용융아연중의 알루미늄 농도를 알 수 있다.

이러한 예에서는 양극을 분실(分室)하는 격벽으로서 β-알루미나를 이용하고 있는데, 용융금속중의 금속성분이 전해질 혼합 용융염상으로 용해하지 않는 경우, 혹은 전해질 혼합용융염의 조성을 변동시킬 염려가 없는 경우에는 β-알루미나의 격벽을 생략해도 무방하다.

이하 본발명의 실시예를 도면을 참조하여 설명한다.

[실시예 1]

용융아연중의 알루미늄을 검출하는 화학전지형의 실시예 1에 대해 설명한다.

제1도에 도시한 바와 같이, 성분센서(1)은 바닥이 원통상인 용기(2)의 선단에 절곡 제거 가능한 돌기부(3)를 포함한다. 이 용기(2)는 석영, 파이렉스 유리등으로 이루어지며, 그 내부에 예를 들면 고체 NaCl로 포화한 NaCl-$AlCl_3$ 혼합용융염 전해질(6a)(6b)가 충전된다. 용기(2)는 예를 들어 내부 NaCl-$AlCl_3$ 혼합용융염이 외부로 유출되는 것을 방지하기 위한 것이다. 용기(2)의 내부의 고체 NaCl로 포화된 NaCl-$AlCl_3$ 혼합용융염 전해질(6a) 중에는 표준전극이 되는 순알루미늄판(4)이 설치되며, 이 순알루미늄판(4)으로부터 순알루미늄의 리드선(5)이 접속되어 있다. 용기(2)는 흑연, 내열합금등의 원통으로 이루어진 보호관(7)등에 의해 지지되어 있다. 보호관(7)은 용융 아연측 전극리드로서 이용된다.

순알루미늄판(4)의 주위에 충전되는 NaCl-$AlCl_3$ 혼합용융염 전해질(6a) 은 β-알루미나로 이루어지는 격벽(8)에 의해 그 주위의 NaCl-AlCl3 혼합 용융염 전해질(6b)로 부터 격리되어 있다. 이는 성분센서(1)의 사용시, 용기(2)의 절곡 제거된 선단(2a)로 부터 용융아연이 침입하여, 용융아연중의 아연 또는 알루미늄이 NaCl-$AlCl_3$용융염상으로 용해하여 그 조성을 변동시키는 것을 방지하기 때문이다. 즉, β-알루미나로 이루어진 격벽(8)은 아연 용융액중의 Al의 농도가 낮은 경우, 다음에 나타내는 반응식

화학식 2

3Zn+2$AlCl_3$=3$ZnCl_2$+2Al

에 의해 Al과 Zn의 치환반응에 의해 아연의 염화물 증가에 따른 용융염의 조성 변동의 영향을 막는다. 또한 β-알루미나로 이루어진 격벽(8)은 불순물과의 치환반응에 의한 이온이송률의 저하에 의한 영향을 받지 않도록 한다. 여기서 β-알루미나로 이루어진 격벽(8)은 안정된 나트륨 이온 전도체로서 다른 재료로 이루어진 것이라도 무방한다.

성분센서(1)의 사용시, 돌기부(3)를 절곡 제거하고, 이 부분을 아연 용융 조중에 침지한다. 그리고 측정은 리드선(5)과 보호관(7)의 리드간에 발생하는 기전압을 전압계로 측정함으로써 행한다.

다음에는 실험 데이터를 나타낸다.

실시예 1에 의한 성분센서(1)로 아연 용융액중의 알루미늄의 농도를 측정하였다. 우선 실시예 1에 의한 성분센서(1)는 흑연 도가니중에 용해한 2㎏의 용융순아연중에 침지되고, 용융순아연중에 순알루미늄을

첨가하여 농도를 변화시킨 경우의 기전압을 측정하였다. 제3도는 그 결과를 나타낸다. 제3도에 도시된 바와 같이, 기전압과 알루미늄과 농도의 대수는 양호한 직선관계를 나타내고, 알루미늄의 농도는 기전압에 의해 충분한 정도(精度)로 측정할 수 있음이 확인되었다.

제4도는 아연용융조중에 알루미늄을 순차로 첨가하여 시간과 함께 기전압이 어떻게 변화하는가를 측정한 결과이다. 제4도에 도시된 바와 같이, 아연용융조에의 알루미늄 첨가에 따른 알루미늄 농도의 증가와 함께 기전압이 빨리 변화하며, 그 기전압의 안정성이 양호하다는 것을 알 수 있다.

이러한 합성 용융염 전해질을 이용한 용융 아연 도금용의 성분센서(1)에 의하면, NaCl-$AlCl_3$($ZnCl_3$)계의 합성 용융염 전해질은 약 100℃라는 극히 저온의 공융점을 가지는 3원 공융결정(ternary eutecetic crystal)을 가지므로, NaCl포화 조건하에서, 공융결정(共融結晶) 온도정도의 저온에서 부터 800℃부근 온도까지 사용할 수 있다. 이 성분센서(1)에 의하면, 용융아연중의 임의 위치에서 150~800℃ 부근 온도에 있어서 0~수천 ppm의 알루미늄 농도를 수십 ppm의 오차 이내로 즉시 연속적으로 검지할 수 있다는 효과가 있다.

[실시예 2]

제2도는 본발명의 실시예 2에 의한 성분센서를 나타낸다.

제2도에 있어서, 제1도에 도시한 구성과 실질적으로 동일한 구성부분에 대해서는 동일 부호를 부여하며 설명을 생략한다.

실시예 2에 의한 성분센서(10)는 제1도에 도시한 NaCl-$AlCl_3$ 혼합용융염 전해질(6)중의 격벽(8)을 생략한 예이다. 이 실시예 2에 의한 성분센서(10)은 격벽(8)이 없으므로 혼합용융염 전해질(6)의 조성 변동이 센서 측정시간내에 무시할 수 있을 정도인 경우에 이용하면 유효하다.

또한, 본 발명의 상기 제1 및 실시예 2 이외의 다른 실시예에 의한 성분센서로서 용기에 충전하는 혼합용융염 전해질에 대한 고체 NaCl의 혼합비를 조절함으로써 고상염(固相鹽)에 대한 액상 용융염의 비율을 최소한으로 작게함으로써 고상염이 가지는 강도에 의해 성분센서의 강도를 고체전해질에 가까운 강도로 높일 수 있으며, 또한 고체에 근사한 상태이므로 센서의 취급을 용이하게 할 수 있다. 그리고, 상기 혼합용융염 전해질중의 Na염 대신에 Li염, K염등을 이용할 수 있다.

[실시예 3]

본 발명의 실시예 3을 제5도에 도시한다. 실시예 3은 상기 성분센서를 이용하여 아연 용융조중의 알루미늄 농도를 자동 조정하는 장치로 응용한 예이다.

제5도에 있어서, 박판강판(薄板鋼板)(20)이 롤러(22)(23)(24)(25)에 의해 화살표 방향으로 반송된다. 롤러(23)과 롤러(24)와의 사이를 반송하는 강판(20)은 용기(26)중의 아연용융조(M)중에 침지된다. 아연용융조(M)로 부터 끌어올려진 박판강판에는 N_2가스가 주입되고, 그후 열처리로(熱處理爐)(34)내에서 반응열처리되어 아연 도금의 접합성이 높여진다. 아연용융조(M)중에 침지되는 성분센서(10)로 부터의 검출신호는 제어장치(30)에 입력되어, 제어장치(30)는 이 입력신호에 따라 아연용융조(M)중에 첨가해야 할 알루미늄을 함유하는 주괴(ingot)의 목표 중량을 연산한다. 제어장치(30)는 이 연산결과에 따라 투입장치(32)로부터 아연용융조(M)중에 투입하는 알루미늄을 함유하는 주괴(ingot)의 중량 신호를 투입장치(32)로 출력한다. 투입장치(32)는 제어장치(30)로 부터의 연산 결과신호에 따라 아연용융조(M)중에 투입하는 알루미늄을 함유하는 주괴를 투입한다. 이에 따라, 아연용융조(M)중의 알루미늄 농도가 조절된다.

실시예 3에 의하면 성분센서(10)에 의해 연속적으로 아연용융조(M)중의 알루미늄 농도가 제어되므로, 강판에 표면처리된 아연 도금을 균질의 것으로 하고, 그후의 질소 가스의 주입 및 열처리로(34)내에서의 가열에 의해 아연도금의 박리, 균열이 방지됨은 물론 아연 도금의 접합성이 고도인 것으로 할 수 있다는 효과가 있다.

[실시예 4]

제6도는 본 발명의 실시예 4를 도시한다. 제4실시에는 센서신호에 따라 연처리로의 가열습도를 자동조절한 장치의 예이다. 제6도에 있어서, 제5도와 실질적으로 동일한 구성부분에 대해서는 동일 부호를 부여하며 설명을 생략한다.

제어장치(30)는 성분센서(10)로 부터의 입력신호에 따라 열처리로로 가열해야 할 적정 열처리 온도를 연산하고, 이 연산결과를 열처리로(34)에 출력한다. 열 처리로(34)는 제어장치(30)로 부터의 신호에 따라 가열습도를 조절하여 강판(20)을 가열한다. 예를 들어 아연용융조(M)중의 알루미늄 농도의 변화에 따라 강판의 표면에 도포된 아연 도금의 표면상황이 변하므로 그 표면상황에 따라 열처리로(34)의 로내(爐內) 온도를 조절하는 것이다. 이에 따라 강판(20)의 표면에 도포된 아연 도금의 접합성을 균질로 높일 수 있다는 효과가 있다.

이상 설명한 바와 같이, 본발명의 성분센서는 용융염 전해질의 종류를 적당히 조합함으로써 알루미늄에 한정되지 않고 기타 금속원소의 측정을 행할 수 있다. 또한 이 성분센서는 1회한의 사용으로 버릴 수 있는 스포트형의 센서라도 무방하며, 자동제어를 행하기 위한 연속사용형 센서로 해도 좋음은 물론이다.

이상 설명한 바와 같이, 본발명의 용융금속용 성분센서에 의하면, 용융금속중의 특정 성분 농도를 연속적으로 전기적인 신호로 검지할 수 있으며, 온도 420~800℃의 비교적 고온에서 사용할 수 있고, 게다가 넓은 농도범위에서 고분해능력을 갖는다는 효과가 있다.

본 발명의 용융금속용 성분센서를 이용하면, 용융금속용 성분센서에 의한 성분의 검출과 이를 이용한 첨가장치, 열분해로등의 연속제어에 의해 고강도임과 동시에 가공성이 높은 장수명의 표면처리 강판을 얻

을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

금속용융액중에 포함되어 있는 특정 금속의 농도 검출용 화학전지형의 성분 센서에 있어서, 상기 금속용융액을 측정전극으로 하며, 상기 특정 금속의 순금속 또는 그 특정 금속을 포함하는 합금을 표준전극으로 함과 동시에, 상기 표준전극에 접촉되는 전극활성물질은 이온 전도성을 나타내는 알칼리 금속 할로겐화물 또는 알칼리 토류 금속 할로겐화물중 적어도 한 종류인 할로겐화물과 상기 특정 금속 할로겐화물을 포함하며, 상기 할로겐화물의 어느 한 할로겐화물이 고상과 액상으로 이루어진 전극활성물질로, 상기 금속용융액에 접촉 가능하게 구비되며, 전해질로서도 이용되는 것을 특징으로 하는 용융금속용 성분센서.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속용융액은 아연용융액임을 특징으로 하는 용융금속용 성분센서.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 특정 금속은 알루미늄인 것을 특징으로 하는 용융금속용 성분센서.

청구항 4

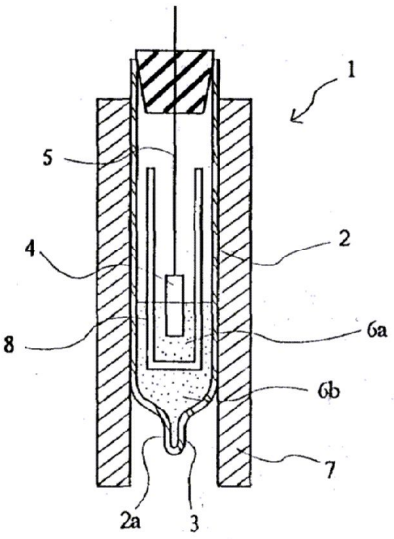
제1항에 있어서, 상기 표준전극 및 상기 전극활성물질이 봉입되는 비전자 전도성의 보호관과, 사용시에 절곡 제거 가능하게 상기 보호관의 선단에 형성되는 돌기부와, 상기 보호관을 지지함과 동시에 상기 금속용융액에 전기적으로 접촉 가능한 전도성 홀더를 구비한 용융금속용성분센서.

청구항 5

금속용융액중에 침지되는 제1항 내지 4항의 상기 용융금속용 성분센서와, 상기 용융금속용 성분센서의 검출신호를 입력하고, 이 입력신호에 따라 상기금속용융액중에 첨가해야 할 상기 특정 금속 성분의 목표량을 연산하는 제어회로와, 상기 제어회로의 연산결과에 따라 상기 특정 금속성분을 상기 금속용융액중에 첨가하는 첨가장치를 구비한 금속용융액 성분 조절 장치.

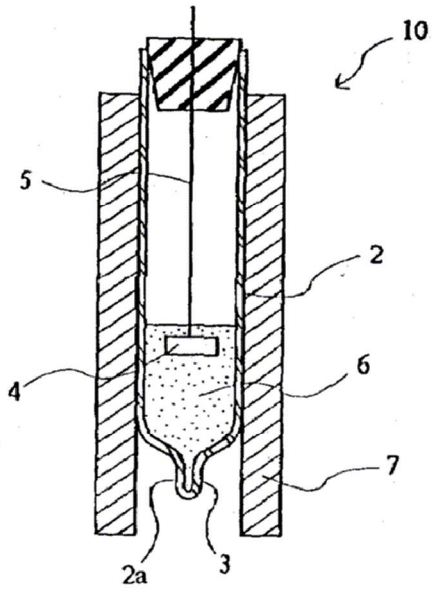
도면

도면1



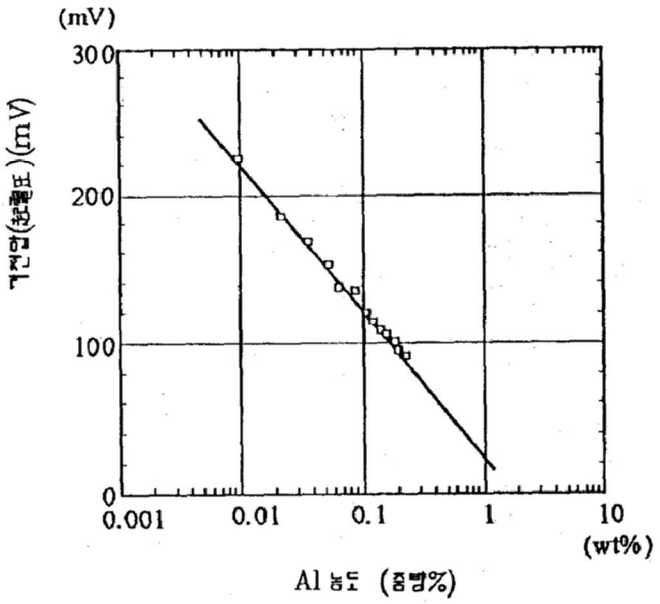
1: 성분센서 (용융 금속용)
2: 용기
3: 돌기부
4: 순알루미늄관 (표준전극)
6a,6b:Nacl-$AlCl_3$ 혼합용융염 전해질

도면2

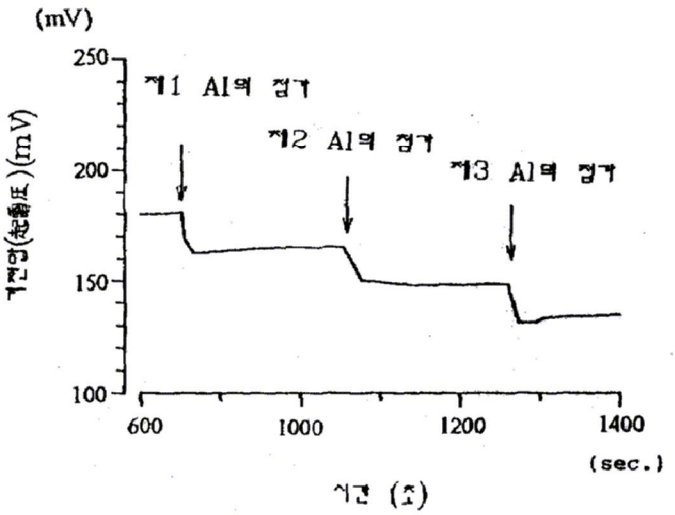


6: 혼합용융염 전해질

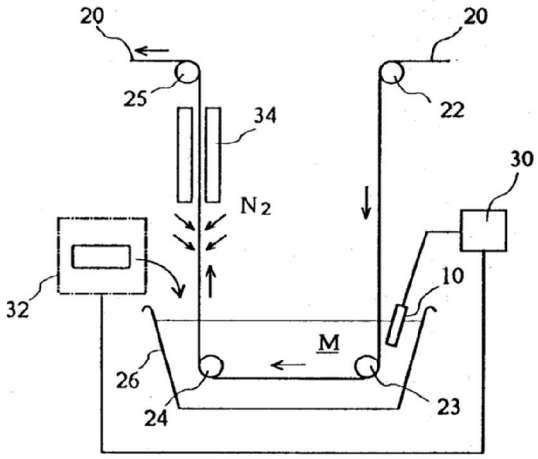
도면3



도면4



도면5



M: 아연용융조 (금속용융액)
10: 성분센서 (용융금속용)
30: 제어회로 (장치)
32: 투입장치 (첨가장치)

도면6

